

## ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.В.Тоболкина, Т.Ю.Светкина

620219, г. Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4,  
Уральский научно-исследовательский институт метрологии

Тоболкина Наталья Виссарионовна - старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля Уральского Научно-исследовательского института метрологии, кандидат химических наук.

Светкина Татьяна Юрьевна - инженер первой категории лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля Уральского Научно-исследовательского института метрологии.

*Рассмотрены основные вопросы практической аттестации инверсионновольтамперометрических методик анализа компонентов в различных объектах.*

Аттестация методик выполнения измерений (МВИ) является неотъемлемой частью Государственной системы обеспечения единства измерений. Опубликованный в 1993 г. Закон РФ «Об обеспечении единства измерений» четко определил сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора (охрана окружающей среды, здравоохранение, испытания и контроль качества продукции и др.), а также требования к МВИ, используемым в данных сферах деятельности.

С 1 июля 1997 г. на территории Российской Федерации введен в действие ГОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений», который является на сегодняшний день основным нормативным документом, определяющим требования к разработке и аттестации МВИ.

Разработка МВИ состоит, как правило, из нескольких этапов:

- выбор метода и средств измерений;
- установление последовательности и содержания операций при подготовке и выполнении измерений;

- установление приписанных характеристик погрешности измерений;
- разработка нормативов и процедур контроля точности результатов измерений;
- разработка документа на МВИ;
- метрологическая экспертиза проекта документа на МВИ;
- аттестация МВИ;
- стандартизация МВИ.

Выбор метода для решения конкретных аналитических задач играет важную роль. При этом необходимо учитывать цели анализа и характеристики анализируемых объектов, разрешающую способность метода, возможность его автоматизации, а также экономические аспекты аналитического процесса.

При анализе различных объектов окружающей среды, а также пищевых продуктов и продовольственного сырья часто возникает проблема определения микроколичеств вредных примесей и для ее решения необходимо выбрать такой аналитический метод, который характеризуется низким пределом обнаружения и высокой селективностью.

Инверсионные электроаналитические методы практически полностью удовлетворяют приведенным выше требованиям и находят широкое применение в современной аналитической практике. Эти методы позволяют успешно осуществлять аналитический контроль промышленных процессов и материалов, объектов окружающей среды, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических и клинических объектов и др.

В России существует несколько аналитических центров, успешно разрабатывающих и совершенствующих инверсионно - вольтамперометрические (ИВ) приборы и методы анализа. К их числу относятся научно-исследовательская лаборатория микропримесей Томского политехнического университета и ООО «НПП Техноаналит» (г. Томск), ТОО НПВП «ИВА» при Уральском государственном экономическом университете (г. Екатеринбург), учебно-научно-производственный коллектив «Аналит» Кубанского государственного университета (г. Краснодар). Созданные в этих аналитических центрах ИВ приборы позволяют определять значительное количество элементов в самых разных объектах.

Успешное применение ИВ методов для анализа объектов, относящихся к сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора, требует наличия аттестованных МВИ. Итоги сотрудничества Уральского НИИ метрологии и специалистов выше названных аналитических центров в части практической аттестации МВИ отражены в данной статье.

Аттестация МВИ, согласно [1], заключается в установлении и подтверждении соответствия МВИ предъявляемым к ней метрологическим требованиям. В процессе аттестации оцениваются метрологические характеристики погрешности результатов измерений, получаемых при соблюдении требований и правил данной МВИ, а также назначаются нормативы оперативного контроля погрешности измерений.

Специалистами Уральского НИИ метрологии, являющегося Государственным научным метрологическим центром Госстандарта РФ, накоплен большой опыт в части практической аттестации МВИ, разработан целый ряд методических рекомендаций по оцениванию характеристик погрешности результатов измерений и назначению нормативов оперативного контроля [2,3,5].

Процедура оценивания характеристик погрешности результатов измерений и ее составляющих начинается с планирования эксперимента и выбора соответствующего алгоритма оценивания в соответствии с требованиями [2].

Для оценивания характеристики случайной составляющей погрешности результатов измерений

рекомендуется использовать реальные пробы анализируемых объектов, в которых содержание определяемых компонентов охватывает весь диапазон измерений. При использовании реальных проб наиболее полно учитываются все возможные факторы, формирующие случайную составляющую погрешности (условия пробоотбора, влияние матрицы пробы на ИВ определение различных компонентов, взаимное влияние элементов и др.).

При аттестации МВИ содержаний различных компонентов в пробах объектов окружающей среды, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических и клинических объектов и др. ИВ методом характеристику части случайной составляющей погрешности (показатель сходимости), если в прописи МВИ было предусмотрено проведение параллельных определений, и характеристику случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости) рассчитывали на основании полученных экспериментальных данных.

Оценивание характеристики систематической составляющей погрешности результатов измерений, получаемых при ИВ определении различных компонентов в анализируемых объектах, проводилось, как правило, с применением метода добавок. В качестве добавок использовали либо ГСО состава водных растворов ионов определяемых компонентов, либо аттестованные смеси [3].

При наличии ГСО, по составу адекватных пробам анализируемых объектов, оценивание характеристики систематической составляющей погрешности результатов измерений проводилось с использованием образцов. Например, при аттестации методик ИВ определения компонентов в пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья использовали ГСО 7151-95 состава муки, ГСО 7069-93 состава клубней картофеля, ГСО 7218-95 состава водки и спирта высшей очистки и др.

На основании полученных данных оценивали характеристику погрешности результатов измерений для всего диапазона действия аттестуемой методики. Значения характеристики погрешности результатов измерений не должны превышать существующих на сегодняшний день норм погрешности измерений показателей состава анализируемых объектов. Например, нормы погрешности измерений показателей состава и свойств проб природных, питьевых и сточных вод устанавливаются в [4].

Согласно [1], документ на МВИ должен содержать раздел, регламентирующий нормативы и процедуру контроля погрешности результатов выполняемых измерений. Разработка нормативов и процедуры оперативного контроля показателей

качества результатов измерений проводилась в соответствии с требованиями [5] по результатам оценивания метрологических характеристик МВИ. Аттестованные в УНИИМ методики ИВ определения компонентов в различных объектах включали, как правило, алгоритм проведения оперативного контроля сходимости, алгоритм проведения оперативного контроля воспроизводимости и алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля или с использованием метода добавок.

По итогам метрологической экспертизы представленных в УНИИМ документов по разработке МВИ различных компонентов в объектах окружающей среды, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических и клинических объектов и др. были оформлены

Таблица 1

Методики ИВ определения компонентов в различных объектах, прошедшие аттестацию и (или) метрологическую экспертизу в УНИИМ

Объект анализа	Определяемый компонент	Организация-разработчик МВИ
Питьевые, природные и очищенные сточные воды Питьевые, природные и очищенные сточные воды Пищевые продукты Жировые продукты Рыба, продукты моря и продукты их переработки Плоды, овощи и продукты их переработки Мясо, рыба, яйца и продукты их переработки Мука, крупа, зерно и продукты их переработки Хлеб, хлебобулочные и кондитерские изделия Чай, кофе, какао и др. Молоко и молочные продукты Алкогольные и безалкогольные напитки Алкогольные напитки Сахар и сахарная свекла Корма и кормовые добавки Биологические объекты (кровь, моча) Косметические препараты и средства декоративной косметики	Hg Анилин Витамин С As, Fe As, Hg Cu, Pb, Zn, Cd, Sn, Pb Cu, Pb, Zn, Cd, As Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd, Co Cu, Pb, Zn, Cd, As, Fe, Hg Co, Ni Hg, Cu, Pb, Zn, Cd, As Cu, Pb, Zn, Cd, As Cu, Pb, Cd, Hg Zn, Cd, Pb, Cu, Hg	Томский политехнический университет (ТПУ), НПП "Техноаналит", г. Томск
Питьевые, природные и сточные воды Плоды, овощи и продукты их переработки Мясо, рыба, яйца и продукты их переработки Мука, крупа, зерно и продукты их переработки Хлеб, хлебобулочные и кондитерские изделия Чай, кофе, какао и др. Молоко и молочные продукты Алкогольные и безалкогольные напитки Консервированные пищевые продукты Корма и комбикорма	Pb, Cr, Zn, Ni, Cd, Cu Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Sn, Pb Cu, Pb, Zn, Cd	Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург
Питьевые, природные, сточные и морские воды Почвы Плоды, овощи и продукты их переработки Мясо, рыба, яйца и продукты их переработки Мука, крупа, зерно и продукты их переработки Хлеб, хлебобулочные и кондитерские изделия Чай, кофе, какао и др. Молоко и молочные продукты Алкогольные и безалкогольные напитки	Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd Cu, Pb, Zn, Cd	Кубанский государственный университет, г. Краснодар

свидетельства об аттестации МВИ.

Высокий аналитический и метрологический уровень аттестованных МВИ подтвержден включением ряда методик ИВ определения токсичных металлов в пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья в проект ГОСТ Р «ГСИ. Пищевые продукты и продовольственное сырье. Методы инверсионно-вольтамперометрического анализа на содержание токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

Перечень ИВ методик, прошедших аттестацию и (или) метрологическую экспертизу в УНИИМ, приведен в таблице 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений». М.: Издательство стандартов, 1996.
2. МИ 2336-95 «ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания». Екатеринбург, 1995.
3. МИ 2334-95 «ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке». Екатеринбург, 1995.
4. ГОСТ 27384 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств». М.: Издательство стандартов, 1987.
5. МИ 2335-95 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Екатеринбург, 1995.

\* \* \* \* \*

## Вниманию читателей!

Редакция журнала «Аналитика и контроль» просит присылать для опубликования статьи посвященные методам анализа химического состава, новым аналитическим приборам, проблемам контроля в экологии, вопросам метрологии и сертификации. Кроме этого редакция заинтересована в любой информации, связанной с деятельностью лабораторий, передаче накопленного ими опыта, проводимым семинарам и конференциям, выпускаемой литературе по перечисленным выше вопросам. Мы также разместим рекламу и объявления.

### Требования к оформлению статьи

Статья должна иметь:

- индекс УДК;
- краткий реферат (не более 1/3 машинописной страницы);
- данные об авторах (ФИО полностью, ученная степень, ученное звание, место работы, область научных интересов, количество опубликованных работ), по желанию авторов, ими может быть представлена любая дополнительная информация.

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-84.

Рисунки представляются в двух экземплярах распечатанными на лазерном принтере или нарисованными черной тушью. В случае наличия в статье фотоиллюстраций, должны быть представлены фотографии. Размер фотографии должен быть не менее 9х13 см.

Текст статьи представляется в печатном виде и на магнитном носителе (дискете) в любом текстовом формате. Рисунки и графики, по возможности, должны быть представлены быть в форматах tiff, psd или jpg.

Редакция оставляет за собой право возвращать статьи для доработки. Кроме того, редакция может опубликовывать свои комментарии по вопросам, затрагиваемым в статьях.